

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-113084

(P2005-113084A)

(43) 公開日 平成17年4月28日 (2005.4.28)

(51) Int. Cl. ⁷

F I

テーマコード (参考)

C08G 59/24

C08G 59/24

4J002

C08G 59/62

C08G 59/62

4J036

C08K 3/00

C08K 3/00

4M109

C08L 63/00

C08L 63/00

Z

H01L 23/29

H01L 23/30

R

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-352233 (P2003-352233)

(22) 出願日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(71) 出願人 000246239

ジャパンエポキシレジン株式会社

東京都中央区日本橋二丁目3番4号

(74) 代理人 100102369

弁理士 金谷 智

(74) 代理人 100087022

弁理士 井上 昭

(74) 代理人 100078503

弁理士 中本 宏

(72) 発明者 早川 淳人

三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ

ポキシレジン株式会社開発研究所内

(72) 発明者 伊藤 明広

三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ

ポキシレジン株式会社開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 流動性及び耐クラック性に優れ、難燃性を有する硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及び該エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子及び／又は半導体集積回路を封止した半導体装置を提供する。

【解決手段】

(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1) 一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂 5 ～ 100 質量%

【化1】

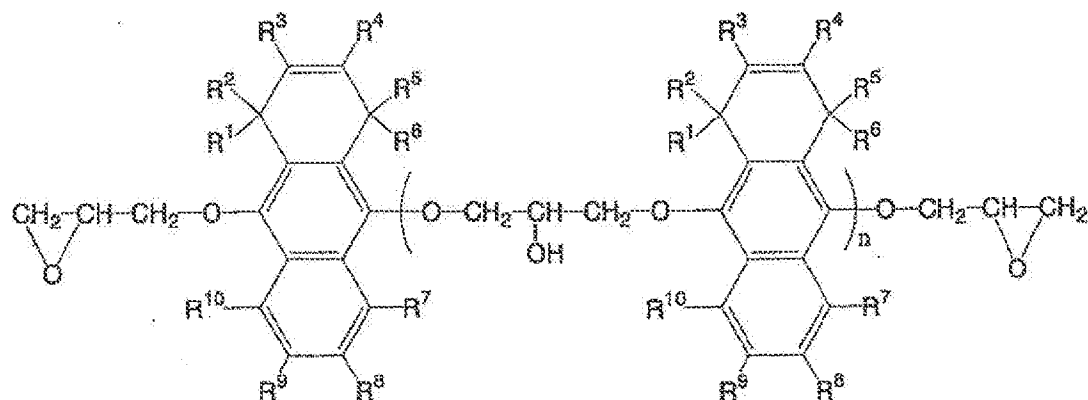
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1) 一般式 (1) で表されるエポキシ樹脂 5 ～ 100 質量 %

【化 1】



(1)

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数 1 ～ 6 までのアルキル基を示す。n は 0 以上の整数を示す。)

(a-2) (a-1) 以外のエポキシ樹脂 0 ～ 95 質量 %

(b) 1 分子中に 2 個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤

(c) 無機充填剤

(d) 硬化促進剤

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (a-1) エポキシ樹脂が、前記一般式 (1) において $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、又は R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、エポキシ樹脂であることを特徴とする、請求項 1 記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

(b) フェノール性硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂から選ばれた少なくとも一種のフェノール樹脂である請求項 1 又は 2 に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

(c) 無機充填剤として、組成物全体の 60 ～ 95 質量 % の破砕型及び／又は球状の、溶融及び／又は結晶シリカ粉末充填剤を配合することを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (a) ～ (d) を必須成分とし、難燃付与成分としてハロゲン化合物及び／又はアンチモン化合物を含まず、かつその硬化物が UL-94 規格の V-0 を満足する難燃性を有することを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (a) と (b) の当量混合物の 150℃ における溶融粘度が、コーンプレート型回転粘度計で測定した値で 10 ～ 200 mPa・s である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

加熱硬化後の吸湿率が 0.1 ～ 0.5 % である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の半導

10

20

30

40

50

体封止用エポキシ樹脂組成物。

ただし、吸湿率 = $\left[(85^\circ\text{C}、85\% \text{RHの恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量} - \text{処理前の試験片の質量}) / (\text{処理前の試験片の質量}) \right] \times 100$

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で半導体素子及び／又は半導体集積回路が封止されている半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有する硬化物を与え、さらに低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるため耐クラック性に優れる半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びその半導体封止用エポキシ樹脂組成物を用いて半導体素子及び／又は半導体集積回路を封止した半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体素子の封止には、信頼性、生産性及びコストの面から、エポキシ樹脂組成物が広く用いられている。一般のプラスチック材料と同じく、これら組成物にも難燃性が要求されており、そのために主成分とは別に難燃付与成分として、テトラプロモビスフェノール A 型エポキシ樹脂や臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂などの臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンが組み合わせて配合されている。

20

【0003】

近年、環境保護の観点からダイオキシン類似化合物を発生する危険のある含ハロゲン化合物や毒性の高いアンチモン化合物の使用を量規制する動きが高まっており、半導体封止用組成物に関しては、上述の臭素化エポキシ樹脂をはじめとするハロゲン化合物や酸化アンチモンを使用することなしに難燃性を達成させる技術が検討されるようになった。例えば、赤リンを配合する方法（特許文献1）、リン酸エステル化合物を配合する方法（特許文献2）、ホスファゼン化合物を配合する方法（特許文献3）、金属水酸化物を配合する方法（特許文献4）などのハロゲン化合物や酸化アンチモンに代わる難燃剤を配合する手法及び充填剤の配合割合を高くする手法（特許文献5）などが検討されている。

30

【0004】

しかし、半導体封止用エポキシ組成物に赤リンを用いた場合は耐湿信頼性の低下や赤リンの打撃発火性に起因する安全性の問題、リン酸エステルやホスファゼン化合物を用いた場合は可塑化による成形性の低下や耐湿信頼性の低下の問題、金属水酸化物を用いた場合や充填剤の配合割合を高くした場合は流動性の低下の問題がそれぞれにあり、いずれの場合も臭素化エポキシ樹脂と酸化アンチモンを併用した封止用エポキシ樹脂組成物と同等の成形性、信頼性を得るに至っていない。

【0005】

一方で、近年の高度に複雑化した実装方式に対応するため、封止用エポキシ樹脂組成物には、なお一層の耐ハンダクラック性が要求されており、これらを達成するためには、充填剤の高配合を実現できる組成物の流動性及び硬化後の低吸湿性に十分配慮する必要がある。

40

【0006】

これらの要求を満足させるために、低熔融粘度であるテトラメチルビフェノール型エポキシ樹脂と非極性の置換基を有するフェノールアラルキル樹脂などのフェノール樹脂からなる組成物を用い、流動性の確保と低吸湿性を両立させる技術（特許文献6）、吸湿性を改善するために嵩高い置換基を有するジシクロペンタジエンフェノールを原料とするエポキシ樹脂を主成分に用いる技術（特許文献7）など、種々の検討が提案されている。しかし、どの提案も環境に配慮した提案とは言えず、難燃剤としてハロゲン化合物やアンチモ

50

ン化合物を用いないと十分な難燃性を達成できない。

【特許文献1】特開平9-227765号公報

【特許文献2】特開平9-235449号公報

【特許文献3】特開平8-225714号公報

【特許文献4】特開平9-241483号公報

【特許文献5】特開平7-82343号公報

【特許文献6】特開昭61-47725号公報

【特許文献7】特開昭61-123618号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有するとともに、低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるために耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与える半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いて半導体素子を封止した半導体装置を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定のエポキシ樹脂を配合した封止用エポキシ樹脂組成物により、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

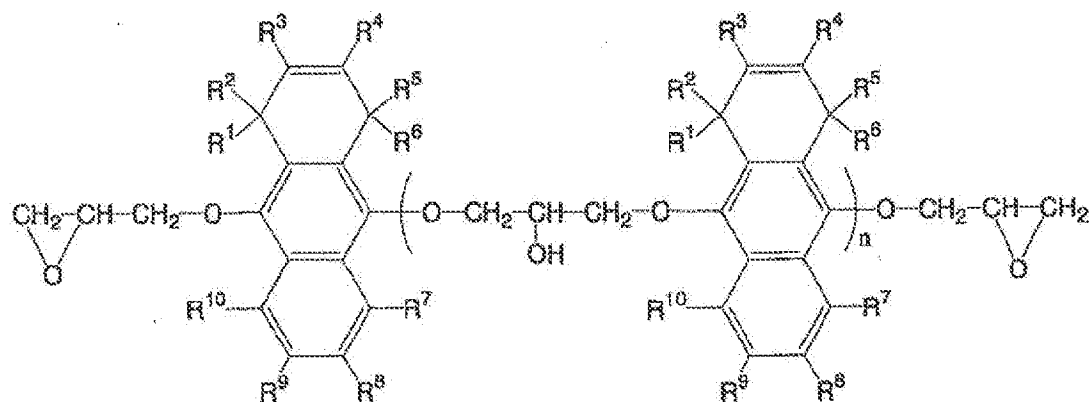
すなわち、本発明は、以下の各発明を包含する。

【0009】

(1)(a) 下記組成のエポキシ樹脂

(a-1)一般式(1)で表されるエポキシ樹脂5〜100質量%

【化1】



30

(1)

($R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1〜6までのアルキル基を示す。 n は0以上の整数を示す。)

(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂0〜95質量%

(b) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤

(c) 無機充填剤

(d) 硬化促進剤

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【0010】

(2) 前記(a-1)エポキシ樹脂が、前記一般式(1)において $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子、又は R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である、エポキシ樹脂であることを特徴と

50

する、(1)項記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【0011】

(3)前記(b)フェノール性硬化剤が、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂から選ばれた少なくとも一種のフェノール樹脂である(1)項又は(2)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【0012】

(4)前記(c)無機充填剤として、組成物全体の60～95質量%の破砕型及び／又は球状の、溶融及び／又は結晶シリカ粉末充填剤を配合することを特徴とする(1)項～(3)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

10

【0013】

(5)前記(a)～(d)を必須成分とし、難燃付与成分としてハロゲン化合物及び／又はアンチモン化合物を含まず、かつその硬化物がUL-94規格のV-0を満足する難燃性を有することを特徴とする(1)項～(4)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【0014】

(6)前記(a)と(b)の当量混合物の150℃における溶融粘度が、コーンプレート型回転粘度計で測定した値で10～200mPa・sである、(1)項～(5)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【0015】

(7)加熱硬化後の吸湿率が0.1～0.5%である(1)項～(6)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物。
ただし、吸湿率＝[(85℃、85%RHの恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量－処理前の試験片の質量)／(処理前の試験片の質量)]×100

20

【0016】

(8)半導体素子及び／又は半導体集積回路が、(1)項～(7)項のいずれか1項に記載の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止されている半導体装置。

【発明の効果】

【0017】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、難燃付与成分としてハロゲン化合物、アンチモン化合物を添加すること無しに、優れた難燃性を有するとともに、低粘度であるため流動性に優れ、低吸湿性であるために耐ハンダクラック性に優れた硬化物を与えるので半導体封止用エポキシ樹脂組成物として有用である。また、これを用いて封止した半導体装置はハロゲン化合物、アンチモン化合物を含まなくても難燃性を保持するので環境配慮型の半導体装置として有用である。

30

【発明を実施するための最良の形態】

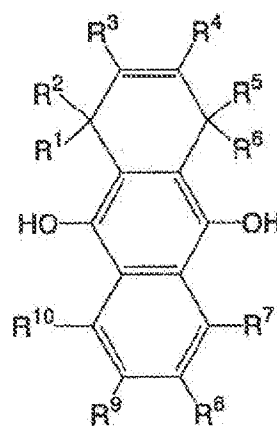
【0018】

本発明に用いられる(a-1)エポキシ樹脂の製造については、一般式(2)で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物とエピハロヒドリンとの反応を公知の方法で行えるが、代表的な製造例を以下に詳述する。

40

【0019】

【化 2】



(2)

(式中、 $R^1 \sim R^{10}$ は水素原子又は炭素数1～6までのアルキル基を示す。)

【0020】

まず、不活性ガス気流下、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モル当たり4～40モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。ついで、その溶液を攪拌しながら、これにジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モル当たり1.8～5モル量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。この反応は、常圧下又は減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合は30～120℃であり、減圧下の反応の場合は30～80℃である。反応は必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油/水分離し、水分を除いた油分を反応系へ戻す方法により脱水することができる。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応を抑えるために、1～8時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は通常、1～10時間である。なお、反応が終了するまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。反応終了後、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去した後、未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除くと、目的のエポキシ樹脂が得られる。

【0021】

この反応におけるエピハロヒドリンとしては、通常、エピクロルヒドリン又はエピブromoヒドリンが用いられる。アルカリ金属水酸化物としては、通常、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが用いられる。また、不活性ガスとしては、通常、窒素、アルゴンが用いられる。

【0022】

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの第四級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノールなどの第三級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いても良い。さらにこの反応においては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メトキシプロパノールなどのグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を使用しても良い。

【0023】

上記のようにして得られたエポキシ樹脂の可鹼化ハロゲン量が多すぎる場合は、再処理

10

20

30

40

50

して十分に可鹼化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ樹脂を、2-ブロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、メトキシブロパノール、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解し、アルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて、約30～120℃の温度で0.5～8時間再開環反応を行った後、水洗等の方法で過剰のアルカリ金属水酸化物や副性塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたエポキシ樹脂が得られる。

【0024】

上記一般式(1)において、 n は0以上の整数であり、この値はエポキシ樹脂の製造時にジヒドロアントラヒドロキノン化合物に対するエピハロヒドリンのモル比で制御することができるが、 n が0のものが50%以上含まれることが好ましい。 n が0のものが50%より低い場合は熔融粘度の低いエポキシ樹脂が得られず、本発明の特性が十分に発揮されない。ジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モルに対するエピハロヒドリンのモル比は、好ましくは4～40モル、より好ましくは8～20モルである。このモル比が4より低いと、上述のように n が0のものが少なくなるのでエポキシ樹脂の熔融粘度が高くなり、40より高くてもエポキシ樹脂の粘度はそれ以上低くならないばかりか、未反応のエピハロヒドリンの留去に手間がかかり非効率的である。

【0025】

また、「(a-1)エポキシ樹脂」はあらかじめ調製したジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩をエピハロヒドリンと反応させて製造することもできる。この場合、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩はそのまま、あるいは、水溶液でエピハロヒドリン中に添加するが、急激な反応を防ぐために、少量ずつ分割して系内へ添加することが望ましい。水溶液として供給した場合は、閉環反応を十分に進行させるために、途中で系内の水を除去した後、アルカリ金属水酸化物を固形又は水溶液で添加してエポキシ化率を上げることが望ましい。

【0026】

また、そのジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液の濃度は5～50質量%、好ましくは15～30質量%である。5質量%より低濃度では、系内に持ち込む水の量が増え、エポキシ化反応の進行を阻害することがある。50質量%より多いと、水溶液の流動性が低下し、装置の配管を閉塞するなどのおそれがあるのでよくない。また、ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液は、安定化のために、塩を形成させるに必要な当量以上のアルカリ金属水酸化物を含むことができる。この水溶液には、その安定性を損なわないのであれば、他の有機溶媒、例えばアルコール類を添加しても差し支えない。

【0027】

ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩あるいはその水溶液を出発物質とする場合も、前記ジヒドロアントラヒドロキノン化合物のエポキシ化反応と同様な各種条件、各種反応触媒、各種有機溶剤及び操作を用いてエポキシ樹脂を得ることができる。また、粗エポキシ樹脂を精製エポキシ樹脂にする場合も、前述の方法が適用できる。

【0028】

「(a-1)エポキシ樹脂」の原料である、ジヒドロアントラヒドロキノン及びジヒドロアントラヒドロキノンのアルカリ金属塩(又はその水溶液)は公知の方法で製造できる(特開昭54-122263号公報)。また、前記一般式(2)において $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノンのジナトリウム塩の水溶液は、すでにパルプ蒸解助剤などの用途に世界で広く使用されているので、これをそのまま使用することもできる。

【0029】

また、本発明のエポキシ樹脂組成物の難燃性や低熔融粘度性を考慮すると、一般式(2)において $R^1 \sim R^{10}$ が水素原子である化合物(1,4-ジヒドロアントラヒドロキノン)又は、 R^3 、 R^4 がメチル基かつ他の R が水素原子である化合物(2,3-ジメチル-

10

20

30

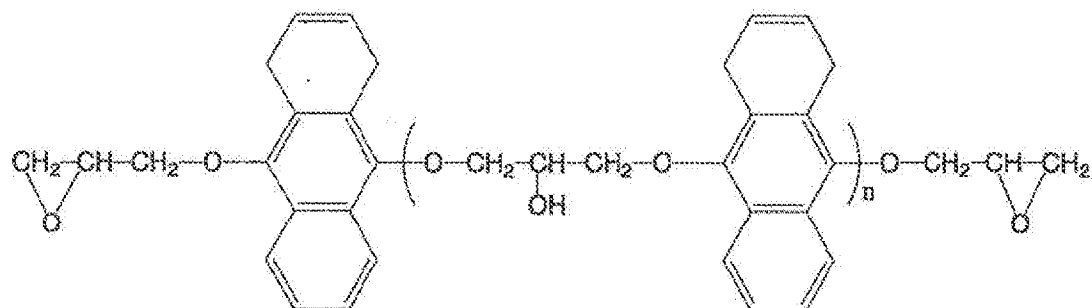
40

50

1, 4-ジヒドロアントラヒドロキノン) を原料とするエポキシ樹脂を用いることが好ましい。これらのエポキシ樹脂を下式 (3) 及び (4) に示す。なお、各式中、 n は 0 以上の整数を示す。

【0030】

【化3】

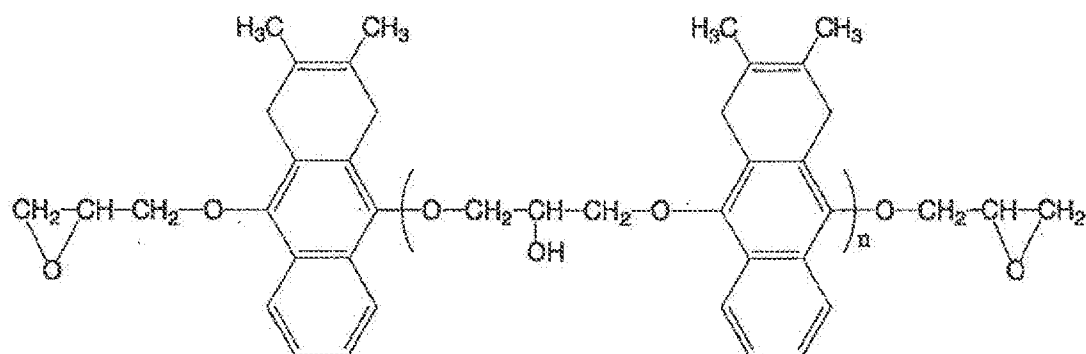


10

(3)

【0031】

【化4】



20

(4)

30

【0032】

本発明に用いられる「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」については、「(a-1)エポキシ樹脂」と別に製造した後、「(a-1)エポキシ樹脂」と混合しても良いし、「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」の原料である化合物を「(a-1)エポキシ樹脂」の原料である化合物と混合使用してエピハロヒドリンと反応させ、両エポキシ樹脂化合物の混合エポキシ樹脂として同時に製造しても良い。

【0033】

「(a-1)エポキシ樹脂」と混合することができる「(a-2) (a-1)エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂」としては、公知のものが使用できるが、具体例としては、多価フェノール類あるいはフェノール樹脂とエピハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂；例えば、ビスフェノール F、ビスフェノール A D、ビスフェノール、テトラメチルビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、テルペンジフェノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビスフェノール S、チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、オルソークレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ナフトールノボラック樹

40

50

脂などの種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類と、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂等の各種のフェノール化合物及びフェノール変性キシレン樹脂など、とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂や、アミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；例えば、ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどとエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂、及び、カルボン酸類とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；例えば、メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸などのアミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂などが挙げられ、これらは2種以上併用しても良い。

【0034】

10

本発明に用いられる「(a-1)エポキシ樹脂」と「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」の混合割合は「(a-1)エポキシ樹脂」5質量%以上100質量%以下に対して、「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」0質量%以上95質量%以下であり、好ましくは「(a-1)エポキシ樹脂」15質量%以上100質量%以下に対して、(a-1)以外のエポキシ樹脂0質量%以上85質量%以下であり、より好ましくは(a-1)エポキシ樹脂40質量%以上100質量%以下に対して、「(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂」0質量%以上60質量%以下である。「(a-1)エポキシ樹脂」の混合割合が少なすぎると、本発明のエポキシ樹脂組成物に十分な性能を付与することができない。

【0035】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において必須成分として使用される「(b)1 分子中に2個以上のフェノール性水酸基を持つフェノール性硬化剤」としては公知のものが使用できる。具体例としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、チオジフェノール、ハイドロキノン、レゾルシン、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシジフェニルエーテル、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られる多価フェノール樹脂等の各種のフェノール樹脂類、フェノールアラルキル樹脂、フェノールテルペン樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、重質油類又はピッチ類とフェノール類とアルデヒド化合物とを重縮合反応させて得られた変性フェノール樹脂等が挙げられる。

20

30

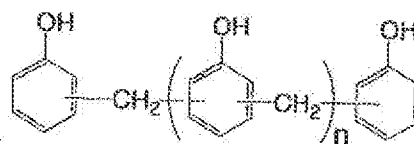
【0036】

組成物の硬化後の低吸湿性や難燃性などの観点から、上記フェノール性硬化剤のなかで、フェノールノボラック樹脂〔例えば、下式(5)〕、フェノールアラルキル樹脂〔例えば、下式(6)及び(7)〕、ナフトールノボラック樹脂〔例えば、下式(8)〕及びナフトールアラルキル樹脂〔例えば、下式(9)〕が特に好ましい。なお、各式中、nは0以上の整数を示す。

【0037】

【化5】

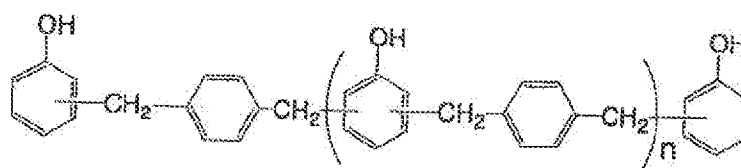
40



(5)

【0038】

【化 6】

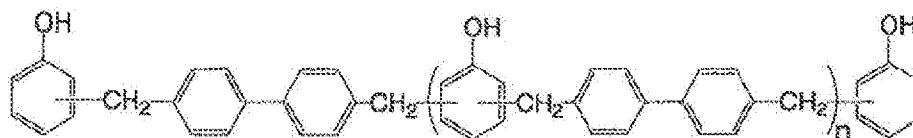


(6)

10

【0039】

【化 7】

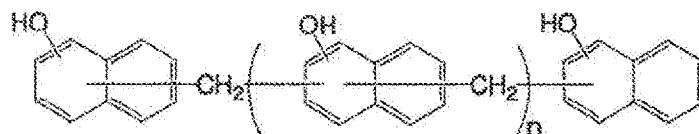


(7)

20

【0040】

【化 8】

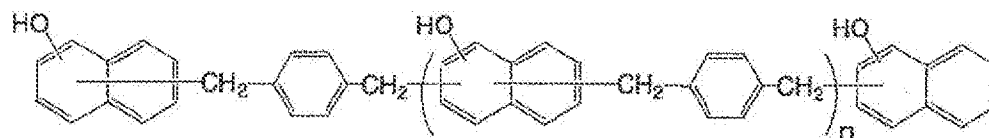


(8)

30

【0041】

【化 9】



(9)

40

【0042】

これらの「(b)フェノール性硬化剤」は、1種単独でも、2種以上併用しても良い。これらの各種フェノール性硬化剤は市販品として入手でき、フェノールアラルキル樹脂としては、例えば、明和化成社製MEH7800〔式(6)に相当する〕などや明和化成社製MEH7851〔式(7)に相当する〕などが、ナフトールノボラック樹脂としては、例えば、群栄化学社製NC-30〔式(8)に相当する〕などが、ナフトールアラルキル樹

50

脂としては、例えば、明和化成社製MEH7810〔式(9)に相当する〕などが挙げられる。

【0043】

本発明の半導体用エポキシ樹脂組成物には、「(b)フェノール性硬化剤」以外の硬化剤を混合使用することができる。その混合使用することのできる硬化剤としてはメチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類及び、前記「(b)フェノール性硬化剤」の具体例として挙げた各種のフェノール化合物のフェノール性水酸基の全部もしくは一部をベンゾエート化あるいはアセエート化などのエステル化することによって得られる活性エステル化合物、などが挙げられる。

10

【0044】

これら硬化剤の各成分は、あらかじめ混合して混合硬化剤を調製してから使用しても良いし、エポキシ樹脂組成物の製造時に各種の成分を混合する際にエポキシ樹脂用硬化剤の各成分をそれぞれ別々に添加して同時に混合しても良い。使用される硬化剤の使用量は、全エポキシ樹脂成分中のエポキシ基1モルに対して、全硬化剤中のエポキシ基と反応する基が0.5～2.0モルになる量が好ましく、より好ましくは0.7～1.2モルである。

【0045】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、「(c)無機充填剤」が配合される。その無機充填剤の種類としては、例えば、熔融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、炭酸カルシウムなどが挙げられる。その形状としては、破碎型又は球状である。各種の無機充填剤は、単独で又は、2種以上混合して用いられるが、それらの中では熔融シリカ又は結晶性シリカが好ましい。その使用量は、組成物全体の60～95質量%である。

20

【0046】

「(c)無機充填剤」の使用量が少なすぎると、吸湿性が大きくなり、耐ハンダクラック性に悪影響を及ぼす。「(c)無機充填剤」の使用量が多すぎると、成形時の流動性が損なわれる。

【0047】

本発明の半導体用エポキシ樹脂組成物に用いられる「(d)硬化促進剤」は、エポキシ樹脂中のエポキシ基とフェノール性硬化剤中の水酸基との硬化反応を促進する化合物である。その具体例としては、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメトキシフェニル)ホスフィン、トリス(ヒドロキシプロピル)ホスフィン、トリス(シアノエチル)ホスフィンなどのホスフィン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリブチルホスホニウムテトラフェニルボレート、メチルトリシアノエチルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのホスホニウム塩、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、2,4-ジシアノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2,4-ジシアノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジンなどのイミダゾール類、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート、2-エチル-1,4-ジメチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン、N-メチルピペラジン、2-ジメチルアミノ-1-ピロリンなどのアミン類、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどのアンモニウム塩、1,5-ジアザビシクロ(5,5,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)-オクタンなどのジアザビシクロ化合物、それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサノ酸塩などが挙げられる。

30

40

【0048】

50

それらの硬化促進剤となる化合物の中では、三級アミン類、ホスフィン化合物、イミダゾール化合物、ジアザビシクロ化合物、及びそれらの塩が好ましい。それらの硬化促進剤は、単独で又は、2種以上混合して用いられ、その使用量は、本発明の組成物の全エポキシ樹脂に対して、0.1～7質量%であり、好ましくは0.5～5質量%であり、より好ましくは0.5～3質量%である。硬化促進剤は組成物の硬化性や保存安定性に大きく影響することがあるので、その使う種類や使用量を、本発明の特性を損なわないように、調整することができる。

【0049】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物には、必要に応じてカップリング剤、カーボンプラック、着色剤、難燃剤、難燃助剤、離型剤、イオン補足剤、応力緩和剤等を本発明の組成物の特性を損なわない程度に適宜に配合することができる。それらの使用量は適用される半導体装置の種類により変更することができるが、一般的には全組成物に対してそれぞれ0.01～3質量%である。

【0050】

このうち難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物、赤リン、表面被覆化赤リン、リン酸エステル類、ホスフィン類などのリン系難燃剤、メラミン誘導体などの窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤、ホスファゼン難燃剤及び特殊シリコン難燃剤などが挙げられる。

【0051】

しかしながら、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は難燃性に優れるため、上記のうち、特に環境安全性が危惧されている臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂などのハロゲン系難燃剤、三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物について、これらの難燃剤を配合する必要があるか、少量にすることができる。ただし、組成物中の各成分の種類や配合量により難燃性は変化するので、UL-94規格のV-0あるいはそれに準じた難燃性を確保できるよう各成分の選択や配合量の調整をする必要がある。

【0052】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物において用いられる「(a)エポキシ樹脂」と「(b)フェノール性硬化剤」の当量混合物の150℃における溶融粘度は、エポキシ樹脂組成物の流動性を考慮すると10～200 mPa・s、好ましくは20～120 mPa・sになるように「(a)エポキシ樹脂」と「(b)フェノール性硬化剤」の組み合わせを考える必要がある。溶融粘度が10 mPa・sより低いと、ボイド不良（成形の際、組成物が金型内で乱流を起こし空気を巻き込んだまま硬化物になる現象）が頻発するため良くない。溶融粘度が200 mPa・sより高いと半導体チップずれやワイヤー流れなどの不良が起きやすいので良くない。〔ここに、溶融粘度の測定は、コーンプレート型回転粘度計（例えば、マイセック社 CV-1D）を用い、プレート温：150℃、コーン：5ポアズ、回転数：750 rpm、サンプル量0.5 gである。〕

【0053】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、その加熱硬化後の硬化物の吸湿率が0.1%～0.5%である。一般に、本用途においては吸湿率は低い程よいとされるが、0.1%より低くするには、無機充填剤の含量を極端に多くする必要があり、このような組成物の製造は現実的には不可能である。0.5%より高い場合はハンダクラックによる不良が頻発するため半導体封止の用途には不適である。本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は吸湿しにくい特性をもっているが、組成物中の各成分の種類や配合量及び必須成分以外の各種添加剤により変化するので、吸湿率が0.5%を越えないよう各成分の選択や配合量の調整をする必要がある。吸湿率は下式によって求められる。

吸湿率＝〔（85℃、85%RHの恒温恒湿槽に72時間処理後の試験片の質量－処理前の試験片の質量）／処理前の試験片の質量〕×100

【0054】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、必須成分及びその他の任意成分を均一に

10

20

30

40

50

分散混合できるものであれば、その混合の方法に特に指定はないが、一般的な方法として、所定の配合量の成分をミキサー等により十分混合した後、ミキシングロールやニーダーにより、必要に応じて加熱しながら熔融混合させたものを冷却固化し粉碎する方法が挙げられる。粉碎後の組成物は成形条件に合うような大きさ及び重さで打錠機などを用いてタブレットとすることもできる。

【0055】

本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、常温以下で固形であり、ブロッキング性が低いなど取扱性が良好であるので、粉碎性やタブレット化性も良好である。

【0056】

本発明の半導体封止装置は、上述の組成物を用いて半導体チップを封止することで製造できる。封止を行う半導体チップとしては、例えば、集積回路、大規模集積回路、トランジスタ、サイリスタ、ダイオード等で特に限定されるものではなく、半導体パッケージの形態も特に限定されない。封止の一般的な方法としては、低圧トランスファー成形法が挙げられるが、射出成形、圧縮成形、注型、ポッティング等により封止することもできる。トランスファー成形などの方法で封止された半導体装置は、そのまま、あるいは80～200℃の温度で15秒～10時間かけて完全硬化させた後、電子機器等に搭載される。

【0057】

以上述べたように、本発明の半導体封止用エポキシ樹脂組成物及びそれを用いて封止した半導体装置は、環境上配慮すべきハロゲン化合物やアンチモン化合物を配合しなくても難燃性に優れ、また耐ハンダクラック性にも優れる。

【実施例】

【0058】

以下に、本発明で使用するジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂の製造例、本発明のエポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例を挙げてさらに詳述する。

【0059】

<エポキシ樹脂の製造>

製造例1： 攪拌装置、還流冷却管及び温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエピクロルヒドリン1050g、2-ブロパノール410gを仕込み、系内を減圧窒素置換した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラハイドロキノン200gを加え40℃に昇温して均一に溶解させた後、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液180gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65℃になるようにした。その後、65℃で30分保持し反応を完了させ、水洗により副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。ついで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと2-ブロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

【0060】

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65℃の温度で1時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。なお、水洗時は液温が65～90℃になるように温度制御した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約2時間後には全体が結晶固化しており、これを取り出し、黄色結晶状エポキシ化合物285gを得た。得られたエポキシ化合物〔前記式(3)で示される〕のエポキシ当量176g/eq、加水分解性塩素450ppm、150℃における熔融粘度は1.6mPa・s、DSC測定による融点は104℃であり、GPC測定より式(3)中のnの平均値が0.1であった。

【0061】

製造例2： 製造例1において1,4-ジヒドロアントラハイドロキノン200gの代わりに1,4-ジヒドロ-2,3-ジメチルアントラハイドロキノン225gを用い、実施例1と同様の操作を行い、前記式(4)で表されるエポキシ化合物306gを得た。得

られたエポキシ化合物のエポキシ当量 194 g/eq 、加水分解性塩素 435 ppm 、 150°C における溶融粘度は $17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、DSC測定による融点は 94°C であった。GPCより式(4)中、 n の平均値が 0.1 であった。室温において黄色結晶性の固形であり取扱性は良好であった。

【0062】

＜エポキシ樹脂組成物の実施例及び比較例＞

実施例1～8及び比較例1～3

エポキシ樹脂として製造例1及び製造例2で製造したエポキシ樹脂、オルソークレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、硬化剤としてフェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂、ナフトールアラルキル樹脂を用い、エポキシ樹脂と硬化剤を当量配合し、それぞれ加熱溶融混合したものの 150°C における溶融粘度を測定し、表1に示した。

10

【0063】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
(a-1) エポキシ樹脂	製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 1	製造例 2	製造例 1	製造例 1	製造例 2	E-3	E-1	E-1
配合量 (質量部)	100	100	100	100	100	20	50	80	100	100	100
(a-2) エポキシ樹脂						E-1	E-2	E-3			
配合量 (質量部)						80	50	20			
炭素化エポキシ樹脂											
配合量 (質量部)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10
フェノール性硬化剤	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-2	P-2	P-1	P-1	P-2	P-2
配合量 (質量部)	59	99	113	72	108	95	101	52	49	94	99
溶解粘度 (*) (mPa・s)	41	63	52	42	69	55	112	52	262	54	153

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

- E-1 ビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート YX 4000、エポキシ当量：186 g/e q）
- E-2 トリフェニルメタン型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート 1032H60、エポキシ当量：170 g/e q）
- E-3 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート 180S62、エポキシ当量：210 g/e q）
- E-4 臭素化エポキシ樹脂（日本化薬社商品名 BREN-S、エポキシ当量：385 g/e q、臭素含量：48%）
- P-1 フェノールノボラック樹脂（群栄化学社商品名 レヂトップ PSM4261、水酸基当量：103 g/e q、軟化点：85℃）
- P-2 フェノールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH-7800S、水酸基当量：175 g/e q、軟化点：75℃）
- P-3 フェノールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH-7851、水酸基当量：198 g/e q、軟化点：73℃）
- P-4 ナフトールノボラック樹脂（群栄化学社商品名 NC-30、水酸基当量：126 g/e q、軟化点 83℃）
- P-5 ナフトールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH-7810、水酸基当量：210 g/e q、軟化点：86℃）

*測定条件

コーン・プレート型粘度計（マイセック社製、CV-1D）

プレート温：150℃、回転数：750 rpm、コーン：5ボアズ用

測定手順

1) サンプル0.5gをプレートに1分静置し、完全熔融させる。

2) コーンを熔融したサンプルに密着させ、プレート温が150℃に安定したら所定の回転数にて回転させ、10秒後の粘度を測定する。

【0065】

実施例9～16及び比較例4～6

上記エポキシ樹脂及び硬化剤さらに無機充填剤として熔融シリカ粉末、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン、難燃剤として臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、難燃助剤として三酸化アンチモン、離型剤としてカルナバワックス、シランカップリング剤としてエポキシシランを用いて、各半導体封止用エポキシ樹脂組成物を配合した。

各配合物をミキシングロールを用いて70～130℃の温度で5分間熔融混合し、得られた各熔融混合物をシート状に取り出し、20～25℃で冷却固化した後、粉碎して各成形材料を得た。

これらの各成形材料を用い、低圧トランスファー成形機で金型温度175℃、成形時間90秒で成形して、各試験片及び160ピンTQFP型樹脂封止半導体装置を得、さらに175℃で5時間ポストキュアさせた。

【0066】

各成形材料の成形性の指標となる硬化性及び流動性を調べるために、それぞれ、脱型熱時硬度及びスパイラルフローをそれぞれ測定した。また、各成形材料のポストキュア後のガラス転移温度、吸湿率、難燃性を試験した結果を表2に示した。さらに各樹脂封止型半導体装置の吸湿後の耐ハンダクラック性を試験した。それらの結果を表2に示した。

【0067】

【表 2】

実施例 9 実施例 10 実施例 11 実施例 12 実施例 13 実施例 14 実施例 15 実施例 16										比較例 4	比較例 5	比較例 6
エポキシ樹脂 組成物配合	(a-1) エポキシ樹脂 配合量	製造例 1 100	製造例 1 100	製造例 1 100	製造例 1 100	製造例 1 100	製造例 1 20	製造例 1 50	製造例 2 80	E-3 100	E-1 100	E-1 100
	(a-2) エポキシ樹脂 配合量	0	0	0	0	0	E-1 80	E-2 50	E-3 20	0	0	0
	臭素化エポキシ樹脂 配合量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	E-4 10
	フェノール性硬化剤 配合量	P-1 58	P-2 99	P-3 113	P-4 72	P-5 108	P-2 95	P-2 101	P-1 52	P-1 48	P-2 94	P-2 99
	無機充填剤 (*1)	1074	1348	1438	1162	1407	1319	1380	1033	1011	1312	1486
	トリフェニルホスフィン	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	三酸化アンチモン	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	12
	カルナバワックス	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	カーボンブラック	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	シランカップリング剤 (*2)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
試験結果	硬化物性											
	20° 圧入強度 (ca)	78	85	89	81	79	85	70	70	45	80	95
	脱型時硬度 (*3)	85	80	75	85	74	71	86	83	87	65	70
	収縮率 (%) (*4)	0.23	0.21	0.18	0.21	0.19	0.25	0.28	0.27	0.41	0.30	0.35
	ガラス転移温度 (°C) (*5)	145	125	120	155	128	120	175	148	150	115	118
	耐ハンダクラック性 (*6)	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	0/16	15/16	9/15	11/15
	難燃性 (*7)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	全燃	全燃	V-0

10

20

30

40

50

【0068】

表中の配合量はすべて質量部である。

E-1 ビフェニル型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート YX 4000、エポキシ当量：186 g/eq）

E-2 トリフェニルメタン型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート 1032H60、エポキシ当量：170 g/eq）

E-3 クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社商品名 エピコート 180S62、エポキシ当量：210 g/eq）

E-4 臭素化エポキシ樹脂（日本化薬社商品名 BREN-S、エポキシ当量：385 g/eq、臭素含量：48%）

10

P-1 フェノールノボラック樹脂（群栄化学社商品名 レヂトップ PSM4261、水酸基当量：103 g/eq、軟化点：85℃）

P-2 フェノールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH-7800S、水酸基当量：175 g/eq、軟化点：75℃）

P-3 フェノールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH-7851、水酸基当量：198 g/eq、軟化点：73℃）

P-4 ナフトールノボラック樹脂（群栄化学社商品名 NC-30、水酸基当量：126 g/eq、軟化点 83℃）

P-5 ナフトールアラルキル樹脂（明和化成社商品名 MEH7810、水酸基当量：210 g/eq、軟化点：86℃）

20

*1： 球状シリカ粉末

*2： エポキシシラン（信越化学工業社商品名 KBM-403）

*3： ASTM Shore D の値

*4： 85℃、85%RH、72時間後の吸湿率

*5： TMA法

*6： 160ピンTQFP16個を85℃、85%RHにおいて72時間吸湿後、260℃ハンダ浴に10秒間浸漬し、クラックの発生した個数を求めた。

*7： UL94

【0069】

実施例8～16の各組成物は、比較例4～6の組成物に較べて、難燃剤としてハロゲン化合物（臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂）及びアンチモン化合物（三酸化アンチモン）を含まなくても難燃性に優れると同時に低粘度で流動性に優れ、吸湿性が低かった。また、それらを用いて封止した半導体装置は耐ハンダクラック性に優れていた。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

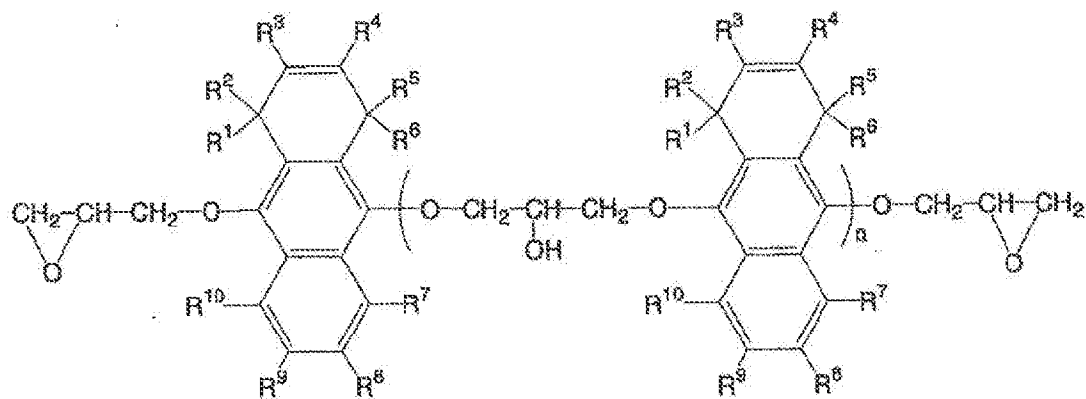
F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 23/31

Fターム(参考) 4J002 CC03Y CC05Y CC06Y CD02W CD04X CD05X CD06X CD07X CD09X CD13X
 CE00Y DE147 DE237 DJ017 DL007 ED056 EE056 EJ016 EJ036 EN038
 EN048 ER028 EU028 EU118 EU138 EU188 EU198 EV036 EV076 EV226
 EW018 EY018 FA087 FD017 FD130 FD14Y FD140 FD146 FD158 GQ05
 4J036 AA05 AC01 AC05 AC08 DA01 DA02 DA04 DB06 DB11 FA03
 FA05 FA12 FA14 FB07 FB15 JA07
 4M109 AA01 EC20

【要約の続き】



(1)

(R¹~R¹⁰は水素原子又は炭素数1~6までのアルキル基を示す。nは0以上の整数を示す。)

(a-2) (a-1)以外のエポキシ樹脂0~95質量%

(b) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基をもつフェノール性硬化剤

(c) 無機充填剤

(d) 硬化促進剤

を必須成分とする半導体封止用エポキシ樹脂組成物。

【選択図】 なし

